



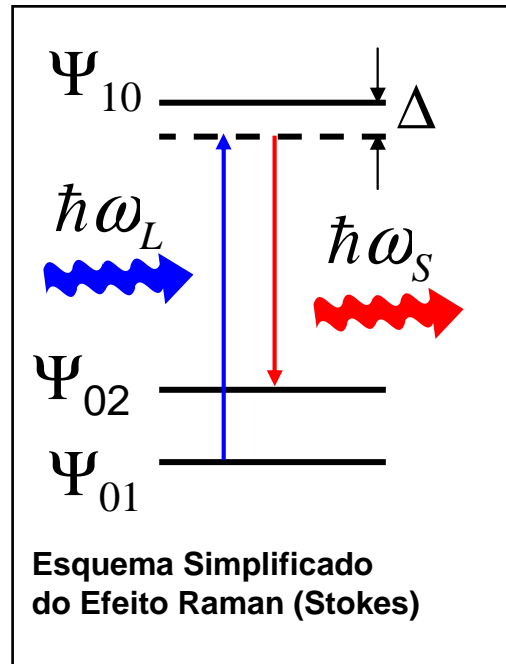
Sir C.V. Raman

Espectroscopia Raman

Professor Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

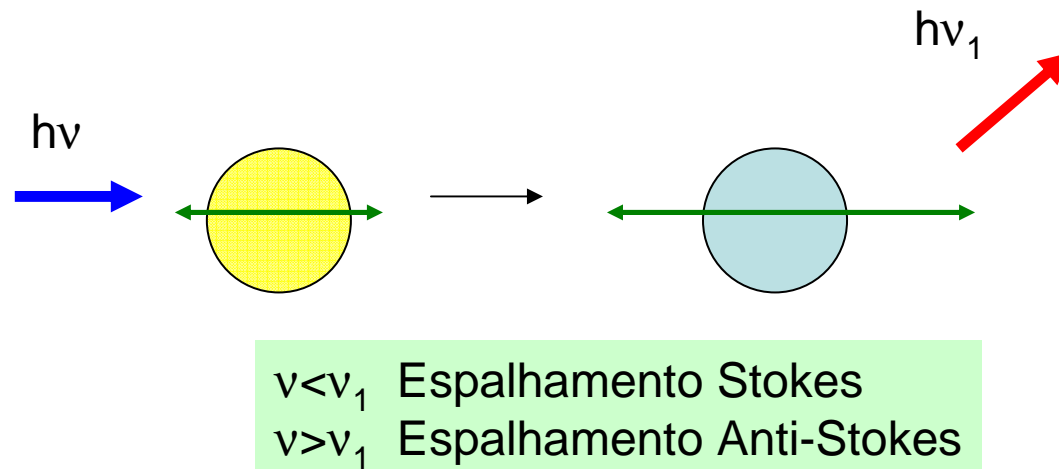
Espectroscopia Raman

Quântico



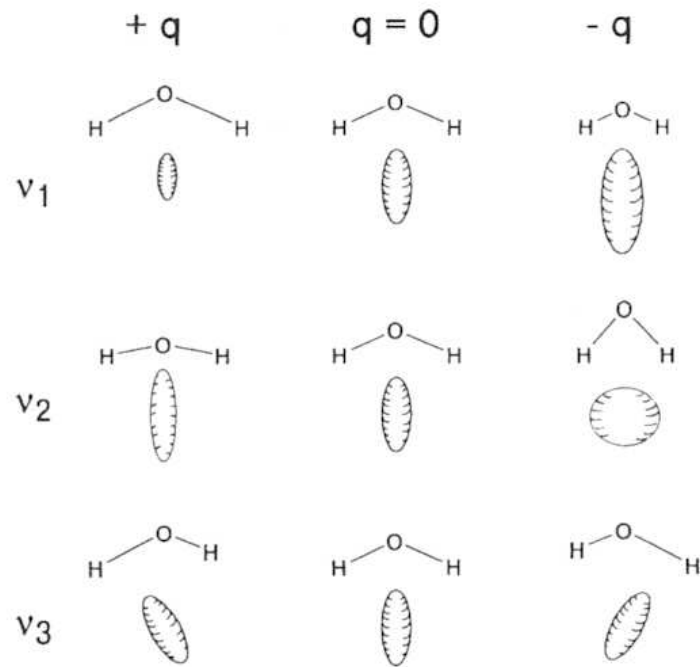
O espalhamento Raman envolve um transição entre um estado eletrônico e um estado virtual de maior energia, mas com energia abaixo do estado eletrônico excitado subsequente, e retorno para o estado eletrônico original mas excitado vibracionalmente emitindo um fóton de energia menor que o inicial.

Clássico



O espalhamento de luz leva a uma perda ou ganho de energia pelo fóton através da excitação de modos vibracionais da molécula.

Efeito Raman e Polarizabilidade



Condição principal:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \neq 0$$

Indução de variação de polarizabilidade pelo campo elétrico da radiação eletromagnética.

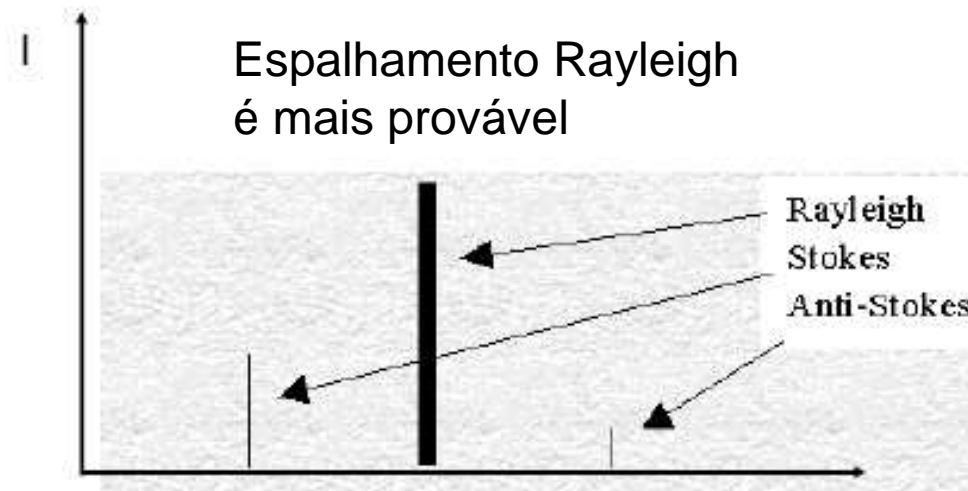
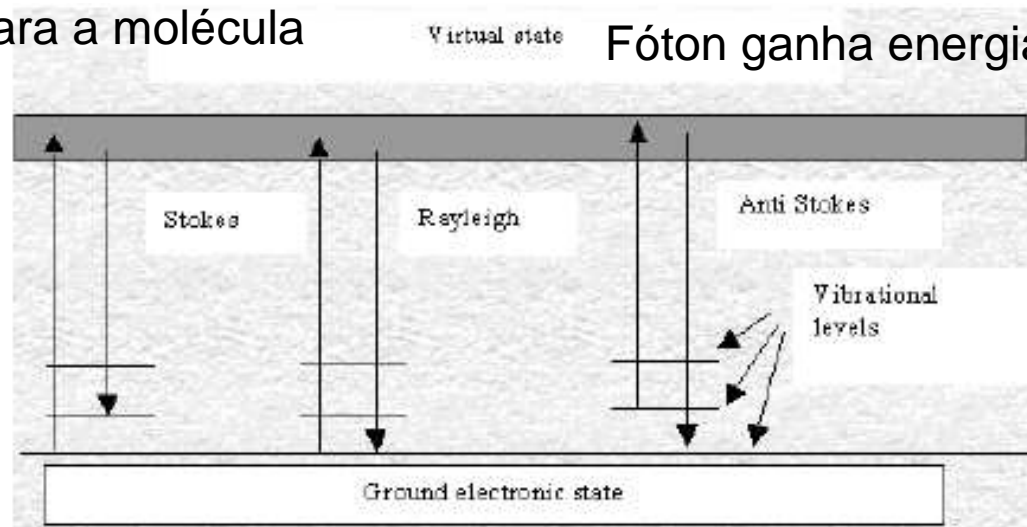
Elipsóides da polarizabilidade ($1/\sqrt{\alpha}$) mostrando a variação de α ao longo dos modos vibracionais fundamentais da molécula de água.

Efeito Raman

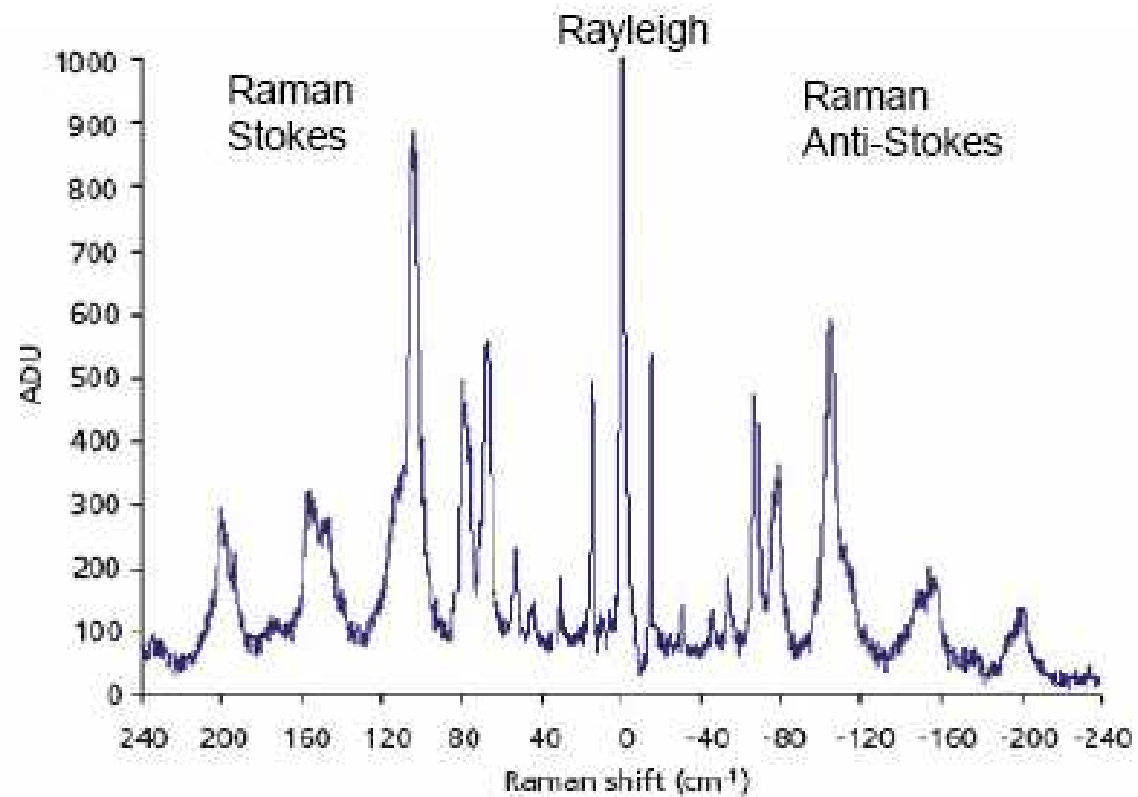
Linhas Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes

Fóton perde energia para a molécula

Fóton ganha energia da molécula



Exemplo de Espectro Raman



Espectroscopia Raman

Intensidade Relativa das Linhas Stokes e Anti-Stokes

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{Anti-Stokes}} = \frac{\left(\nu_{incidente} - \nu_{vibration}\right)^4}{\left(\nu_{incidente} + \nu_{vibration}\right)^4} \times e^{\frac{h\nu_{vib}}{kT}}$$

Note a dependência com o

Regra de Seleção Raman

Intensidade do Espalhamento Raman

$$I = P^2 = (\alpha E)^2$$

ou

$$I \propto \left\langle \Psi_{final}^* \left| \hat{\alpha} \right| \Psi_{inicial} \right\rangle$$

$$\alpha = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix}$$

Resumindo:

A Intensidade depende da Polarizabilidade

$$\alpha \approx \left(\frac{2}{3\Delta} \right) e^2 \langle r^2 \rangle$$

$$\alpha \approx \left(\frac{\hbar^2 e^2}{m_e \Delta^2} \right) \sum_n f_{n0}$$

$$\hbar = h/2\pi = 1,05459 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$e = 1,60219 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$m_e = 9,10953 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

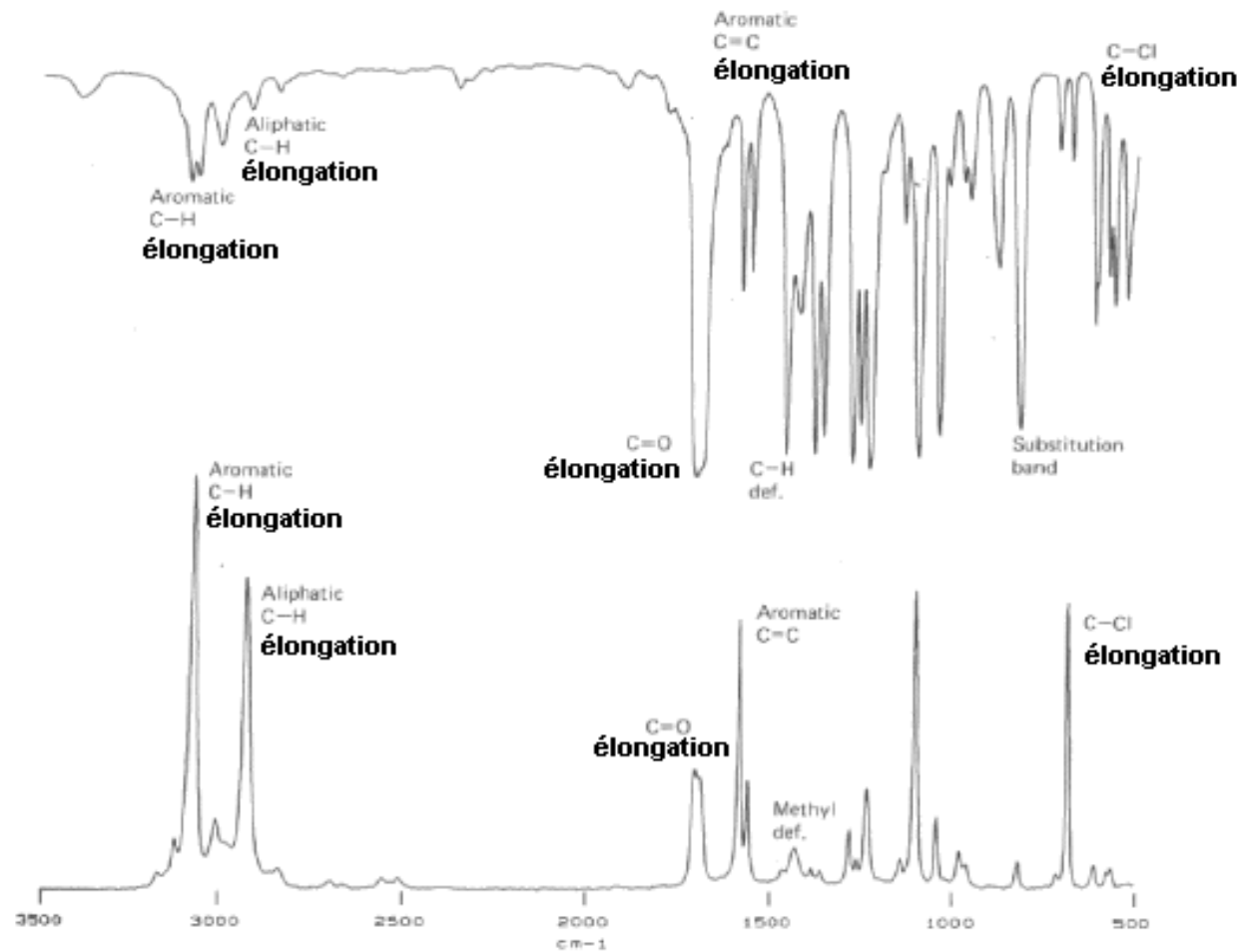
$$\Delta = E_0 - E_n; f_{n0} = \text{força do oscilador}$$

Resumindo: A polarizabilidade é grande para moléculas grandes, com alta densidade eletrônica e intensamente (f) coloridas (Δ pequeno).

Espectroscopia Raman
VS
Absorção na Região do Infravermelho

- Regras de Seleção diferentes
 - Raman
 - Variação de polarizabilidade
 - Infravermelho
 - Variação de momento de dipolo elétrico

Espectroscopia Raman VS Absorção na Região do Infravermelho



Espectroscopia Raman Intensificada por meio da Superfície

- Intensificação do espalhamento Raman pela rugosidade da superfície ou por nanopartículas de metais nobres. A intensificação do sinal pode chegar a um fator de 10^6 vezes, veja o exemplo abaixo. Em casos especiais a intensificação pode chegar a 10^{12} .

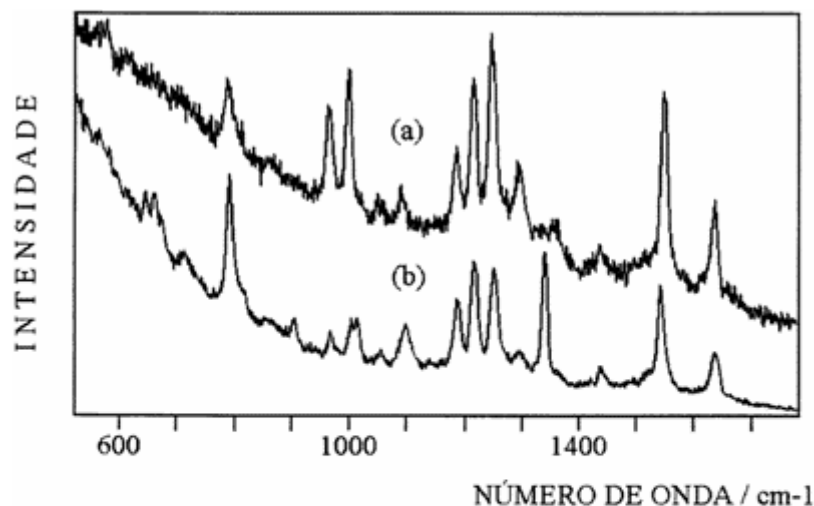


Figura 1. Espectros Raman de TMPyP (a) em solução aquosa (10^{-4} mol.dm⁻³) e excitado em 457,9 nm; (b) em colóide de prata (10^{-7} mol.dm⁻³) e excitado em 488,0 nm. As diferenças em termos de posição de picos são explicadas pelo fato de que, neste caso e particular, além da intensificação do espectro ocorre também a metalação da porfirina⁷⁷, formando Ag(II)TMPyP, como será discutido adiante no texto.

Espectroscopia Raman

Instrumentação